

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА

П.М.Фарков, О.А.Пройдакова, Е.В.Шабанова, А.Л.Финкельштейн
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а
farkov@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 26 января 2001г.

Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения содержания Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn в волосах. Для концентрирования элементов использовалось сухое озоление. Показано, что значимых потерь этих элементов при озолении волос не происходит. Определение проводилось способом внешнего стандарта с использованием стандартных образцов зол углей, почв, донных отложений и некоторых горных пород. Воспроизводимость метода характеризуется относительным стандартным отклонением $\leq 20\%$ для всех упомянутых элементов. Результаты анализа сравнивали с результатами атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов анализа.

Фарков Павел Михайлович – аспирант Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: рентгено-спектральный флуоресцентный анализ биологических объектов.

Автор 3 публикаций.

Пройдакова Ольга Анатольевна – ведущий технолог Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, атомно-абсорбционный анализ. Автор более 15 публикаций.

Шабанова Елена Владимировна – аспи-

рант Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: спектральные методы анализа, хеометрика.

Автор 27 публикаций.

Финкельштейн Александр Львович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: рентгено-спектральный анализ горных пород и других природных сред, взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.

Автор более 60 публикаций.

Для определения содержания различных химических элементов в волосах используются разнообразные методы аналитической химии [1], из которых наибольшее распространение получил атомно-абсорбционный анализ. Методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) непосредственно в волосах можно определять, в основном, только макроэлементы, т.к. большинство микроэлементов присутствуют в количествах меньше предела обнаружения данного метода. При РСФА содержания микроэлементов в волосах необходимо предварительное концентрирование. Авторы работ [2,3], рассмотрев несколько способов концентрирования, сделали вывод о том, что наиболее эффективным способом подготовки образцов для анализа нелетучих элементов является сухое озоление. К достоинствам этого способа можно отнести отсутствие возможного загрязнения от реактивов при подго-

товке проб и образование твердого остатка, который можно непосредственно проанализировать рентгеноспектральным методом. Основным недостатком озоления являются, конечно, потери элементов.

В настоящей работе оценены возможности использования сухого озоления для концентрирования элементов при анализе волос и последующего использования рентгеноспектрального флуоресцентного метода для определения элементов в золе волос с использованием неадекватных стандартных образцов (СО).

Для ответа на эти вопросы результаты РСФА золы волос сравнивались с результатами, полученными с помощью атомно-абсорбционного анализа (ААА) азотнокислых растворов волос [4], а для железа и свинца - и атомно-эмиссионного анализа (АЭА) золы волос [5].

Пробоподготовка. При подготовке к анализу

пробы волос были вымыты в мыльном растворе, промыты водой, ацетоном и окончательно дистиллированной водой [6]. Высушенные в сушильном шкафу при 105°C волосы измельчали до размера 5-10 мм. Озоление проводили в муфельной печи с постоянным доступом воздуха, при постепенном нагревании до 450°C и дальнейшем окислении в течение 2-3 часов. Для озоления использовались кварцевые стаканы, в которые помещалась навеска волос массой 4 г. 30 мг полученной золы смешивали с 1 мл водного раствора карбометилцеллюлозы и суспензию наносили на фильтр. После высушивания в сушильном шкафу, полученные излучатели подвергались прессованию под небольшим давлением, для улучшения качества поверхности.

Для каждой пробы определяли коэффициент озоления $k = \frac{m_{\text{зол}}}{m_{\text{исх}}}$, где $m_{\text{зол}}$ и $m_{\text{исх}}$ - масса исходной навески волос и масса золы, соответственно. В результате пробоподготовки достигается концентрирование элементов до 150 раз.

Аппаратура. Интенсивности характеристических рентгеновских $K\alpha$ -линий для Fe, K, Mn измерялись на 16-ти канальном рентгеновском спектрометре СРМ-25. Источником возбуждения являлась трубка с Rh-анодом (напряжение 30 кВ, ток 40 мА.) Содержания Ni, Pb, Sr и Zn определяли с помощью сканирующего спектрометра VRA-30. Излучение $K\alpha$ -линий Ni, Zn, Sr и $L\alpha$ -линии Pb воз-

буждали трубкой с Ag-анодом (напряжение 50 кВ, ток 20 мА).

Аналитические процедуры. Для определения содержаний элементов в золе волос использовался способ внешнего стандарта, без учета влияния химического состава образцов, поскольку поверхностная плотность образцов составляла 4-5 мг/см². Эта поверхностная плотность удовлетворяет критерию "тонкого слоя" [7] для рассматриваемых элементов. Вследствие очень малого числа аттестованных СО волос, в качестве градуировочных использовали СО зол углей ЗУК-1 и ЗУА-1, почв СКР-1.2 и GXR-2.5.6, донных отложений СДО-2.3, апатита, полевого шпата JF-1.2 и риолита JR-1.2. Излучатели из стандартных образцов подготавливались подобно золе волос. В качестве примера на рис. 1 представлены калибровочные графики для марганца и стронция. Видно, что зависимости между интенсивностью характеристической рентгеновской линии и концентрацией определяемого элемента хорошо описываются прямой линией. Для стронция коэффициент корреляции выше, чем для марганца. По нашему мнению, это обусловлено тем, что линия Mn находится в более длинноволновой области спектра ($K\alpha=0.210$ нм для Mn и $K\alpha=0.088$ нм для Sr), где использование условия ненасыщенности при поверхностной плотности 4-5 мг/см² приводит к возрастанию погрешности анализа.

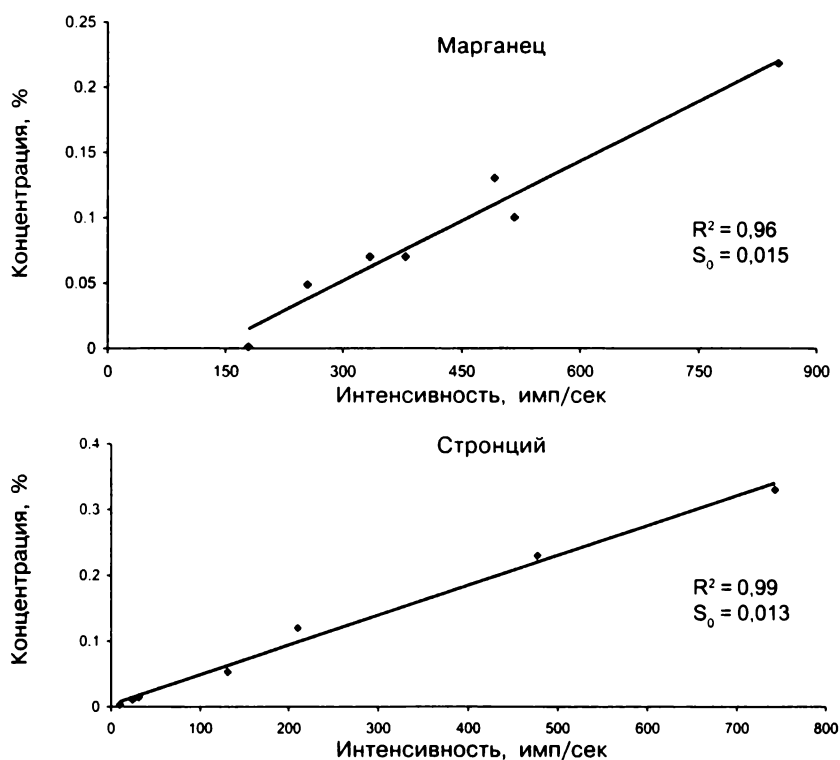


Рис.1. Градуировочные графики для марганца и стронция. R^2 – коэффициент корреляции, S_0 – стандартное отклонение определения концентрации

Из-за отсутствия стандартных образцов с содержанием цинка 1-3 %, этот элемент градуировался по интенсивностям характеристической рентгеновской линии цинка в пробах и его содержанию в этих пробах, определенных ААА, кото-

рая показана на рис.2. График характеризуется коэффициентом корреляции 0.98 и относительным стандартным отклонением определения содержания 13 % отн., при воспроизводимости метода ААА – 10 % отн.

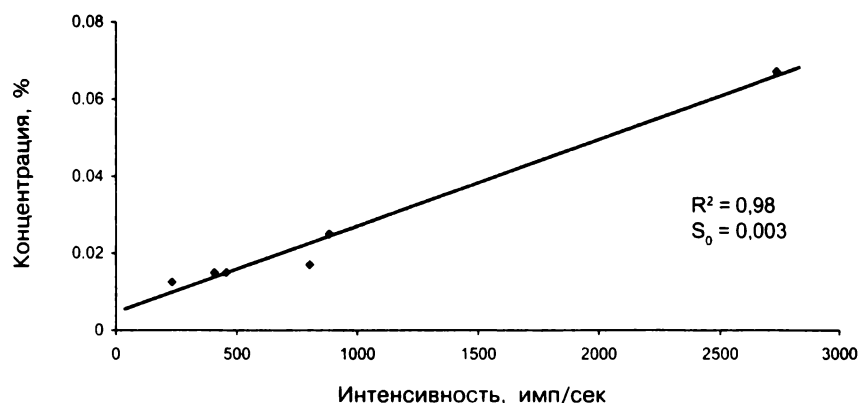


Рис.2. Градуировочный график для цинка

Результаты и обсуждение. В качестве примера, в табл. 1 представлены результаты анализа волос, полученные разными методами. Показано, что содержания Fe, Mn, Ni, Pb, Sr и Zn определенные РСФА, хорошо согласуются с данными ААА азотнокислых растворов волос, что говорит об отсутствии значимых потерь этих элементов при озолении волос. Дополнительно приведены данные АЭА золы волос для железа и свинца, ко-

торые хорошо согласуются с результатами РСФА и ААА.

Систематическое расхождение оценивали по t-критерию Стьюдента [8]. Проведенная оценка значимости расхождений между результатами ААА и РСФА для $n=10$ показала, что систематические погрешности в результатах РСФА золы волос для элементов, представленных в табл. 1, отсутствуют.

Таблица 1

Результаты анализа волос (в мкг/г)

Элемент	Образец 1		Образец 2			Образец 3			Образец 4		
	РСФА	ААА	РСФА	ААА	АЭА	РСФА	ААА	АЭА	РСФА	ААА	АЭА
Mn	1,7	1,8	0,9	0,6	-	2,2	1,6	-	1,8	1,7	-
Fe	23	29	23	26	25	140	96	95	14	13	10
Zn	255	250	160	150	-	200	170	-	667	670	-
Sr	13	14	10	6	-	6	5	-	8	6	-
Ni	1,4	1,8	1,0	1,7	-	1,0	1,8	-	1,0	1,5	-
Pb	11	8	2,0	3,8	1,8	2,9	2,8	3,2	3,8	2,9	3,7

Кроме элементов, представленных в табл. 1, методом РСФА в золе волос можно определять титан. Полученные нами содержания Ti в золе (0.025-0.100 %) и в волосах (0.0002-0.003 %) хорошо согласуются с содержаниями в золе (0.031-0.126 %) [2] и в волосах (0.0002-0.0014 %) [9] из литературных данных.

В табл.2 приведены воспроизводимость (S_r) для $n=10$ и пределы обнаружения (C_{min}) методов анализа. Из таблицы следует, что погрешность РСФА золы волос для большинства элементов сопоставима с погрешностью ААА. Пределы обнаружения РСФА рассчитаны для элементов в золе волос. Величина C_{min} для элементов в исходных

волосах зависит от коэффициента озоления и может составлять $n \cdot 10^{-5} \%$, что сопоставимо или

Таблица 2

Воспроизводимость и пределы обнаружения методов РСФА и ААА

Элемент	РСФА		ААА	
	S_r , %	C_{min} , мкг/г	S_r , %	C_{min} , мкг/г
Mn	16	30	15	10
Fe	13	70	15	20
Zn	5	50	10	2
Sr	10	20	10	5
Ni	15	10	20	0,5
Pb	14	60	20	0,5

даже ниже C_{\min} атомно-абсорбционного метода.

Выводы. Показано, что при использовании сухого озоления волос для концентрирования микроэлементов значимых потерь Fe, Mn, Ni, Pb, Sr и Zn не наблюдается. Анализ этих элементов рентгеноспектральным флуоресцентным мето-

дом способом внешнего стандарта в "тонком слое" можно проводить с помощью СО почв, донных отложений, зол углей, горных пород. Воспроизводимость предложенного метода анализа для перечисленных элементов ≤ 20 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геохимия окружающей среды/под ред. Ю.Е.Саета, Б.А.Ревича, Е.П.Янина и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
2. Применение концентрирования при определении микроэлементов в крови / Г.И. Полуянова, М.Ю. Мироненко, В.Ф. Волков, Н.Ф. Лосев // Заводская лаборатория. 1990. №9. С.44-46.
3. Волков В.Ф., Аржанова И.Г., Семенова Е.В. Анализ микроэлементного состава крови и волос человека по третичным рентгеновским спектрам // Заводская лаборатория. 1994. №12. С.23-25.
4. Взаимосвязь элементного состава волос детей со средой обитания / Е.В. Осипова, Л.И. Колесников, Л.Д. Андрулайтис, О.А. Пройдакова. // Бюллетень С.Н.Ц. АМН А МН. 1998. №2. С.32-35.
5. Multielement atomic-emission analysis of hair / I.E. Vasil'eva, O.U. Malygina, L.A. Reshetnik et al. // Abstract of EUROANALYSIS IX. 1996. Tu P 84.
6. Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа волос с помощью спектрометра с полным внешним отражением первичного излучения / О. Болормаа, О.М. Карпукова, Ш. Гэрбиш, Д. Дорж, А.Н. Смагунова // Аналитика и контроль. 1999. №3. С.27-31.
7. Лосев Н.Ф. Количественный рентгено-спектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
8. Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: изд-во Иркутского ун-та, 1990. 232 с.
9. Кист А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. Ташкент: Фан, 1987. 236 с.

* * * * *